

Rapid starting methanol reactor system

Patent Number: ☐ US4473622
Publication date: 1984-09-25
Inventor(s): CHLUDZINSKI PAUL J (US); DANTOWITZ PHILIP (US); MCELROY JAMES F (US)
Applicant(s):: CHLUDZINSKI PAUL J (US); DANTOWITZ PHILIP (US); MCELROY JAMES F (US)
Requested Patent: ☐ DE3345958
Application Number: US19820453247 19821227
Priority Number(s): US19820453247 19821227
IPC Classification:
EC Classification: C01B3/32, H01M8/06B2
Equivalents: ☐ GB2132108, ☐ JP59141406

Abstract

The invention relates to a methanol-to-hydrogen cracking reactor for use with a fuel cell vehicular power plant. The system is particularly designed for rapid start-up of the catalytic methanol cracking reactor after an extended shut-down period, i.e., after the vehicular fuel cell power plant has been inoperative overnight. Rapid system start-up is accomplished by a combination of direct and indirect heating of the cracking catalyst. Initially, liquid methanol is burned with a stoichiometric or slightly lean air mixture in the combustion chamber of the reactor assembly. The hot combustion gas travels down a flue gas chamber in heat exchange relationship with the catalytic cracking chamber transferring heat across the catalyst chamber wall to heat the catalyst indirectly. The combustion gas is then diverted back through the catalyst bed to heat the catalyst pellets directly. When the cracking reactor temperature reaches operating temperature, methanol combustion is stopped and a hot gas valve is switched to route the flue gas overboard, with methanol being fed directly to the catalytic cracking reactor. Thereafter, the burner operates on excess hydrogen from the fuel cells.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3345958 A1

②1 Aktenzeichen: P 33 45 958.4
②2 Anmeldetag: 20. 12. 83
②3 Offenlegungstag: 28. 6. 84

⑤1 Int. Cl. 3:
H01 M 8/06
H 01 M 8/04
H 01 M 8/08
H 01 M 8/22

DE 3345958 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
27.12.82 US 453247

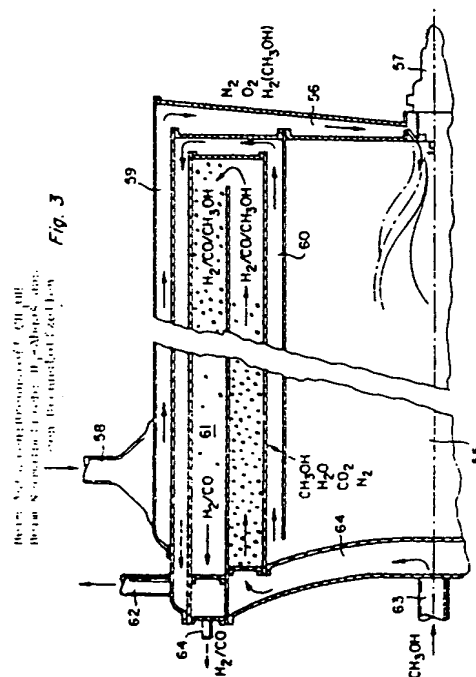
⑦1 Anmelder:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

⑦4 Vertreter:
Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6000
Frankfurt

⑦2 Erfinder:
Chludzinski, Paul John, Swampscott, Mass., US;
Dantowitz, Philip, Peabody, Mass., US; Mcelroy,
James Frederick, Hamilton, Mass., US

⑤4 Rasch startendes Methanolreaktorsystem

Die Erfindung betrifft einen Crackreaktor, der Methanol in Wasserstoff umwandelt, um letzteren in einer Brennstoffzellen-Energieanlage für ein Fahrzeug zu nutzen. Das System ist besonders geeignet zum raschen Anfahren des Methanol crackenden katalytischen Reaktors, auch nachdem es für eine längere Zeit außer Betrieb war, z. B. über Nacht. Das rasche Anfahren des Systems wird ermöglicht durch eine Kombination des direkten und indirekten Aufheizens des Crackkatalysators. Anfänglich wird flüssiges Methanol mit einer stöchiometrischen oder etwas geringeren Menge Luft in der Verbrennungskammer der Reaktorbaueinheit verbrannt. Das heiße Verbrennungsgas strömt durch eine Verbrennungsgaskammer, die sich in wärmeaustauschender Beziehung mit der Crackkatalysatorkammer befindet und überträgt Wärme durch die Wand der Katalysatorkammer, um den Katalysator indirekt aufzuheizen. Dann wird das Verbrennungsgas durch das Katalysatorbett zurückgeführt, um die Katalysatorpellets direkt aufzuheizen. Nachdem der Crackreaktor die Betriebstemperatur erreicht hat, wird die Methanolverbrennung beendet und ein Heißgasventil wird umgestellt, um das Verbrennungsgas aus dem System zu entfernen, während Methanol direkt dem katalytischen Crackreaktor zugeführt wird. Der Brenner wird dann mit dem Wasserstoffüberschuß aus den Brennstoffzellen betrieben.



DE 3345958 A1

Dr. Horst Schüler
PATENTANWALT
EUROPEAN PATENT ATTORNEY

6000 Frankfurt/Main 1
Kaiserstrasse 41

3345958

Telefon : (0611) 235555
Telex : 04-16759 mapat d
Telegramm : mainpatent frankfurt
Telekopierer : (0611) 25 16 15
(CCITT Gruppe 2 und 3)
Bankkonto : 225/0389 Deutsche Bank AG
Postscheckkonto : 282420-602 Frankfurt/M.

Ihr Zeichen/Your ref. :

Unser Zeichen/Our ref.: 9176-52EE-00455

Datum/Date : 19. Dezember 1983
Dr.Sb./he.

General Electric Company
1 River Road
Schenectady, N.Y./U.S.A.

Rasch startendes Methanolreaktorsystem

Patentansprüche

1. Rasch startendes katalytisches Kohlenwasserstoff-Crack-system mit
- a) einem katalytischen Reaktor zum Cracken eines reformierbaren Kohlenwasserstoffes,
 - b) einer Einrichtung zum Aufheizen des katalytischen Crackreaktors auf die Cracktemperatur, wobei diese Einrichtung einschließt:
 - 1. eine Einrichtung zum Verbrennen einer Mischung aus dem reformierbaren Kohlenwasserstoff und Luft,
 - 2. eine Einrichtung zum Überführen der Verbrennungsgase aus der Einrichtung zum Verbrennen in Wärmeaustauschbeziehung mit dem Gehäuse des Reaktors, um den Katalysator in dem Reaktor indirekt zu erhitzen und
 - 3. eine Einrichtung zum Leiten der Verbrennungsgas durch den Reaktor, um den Katalysator in dem Reaktor direkt zu erhitzen und

- c) eine Einrichtung, um den Durchgang der Verbrennungsgase durch den Reaktor zu beenden, wenn dieser die Betriebstemperatur zum Cracken des Kohlenwasserstoffes erreicht hat und zum Hindurchführen von Kohlenwasserstoff durch den Reaktor.
2. Brennstoffzellen-Energiesystem mit
 - a) einem Brennstoffzellenstapel
 - b) einer Einrichtung zum Zuführen von Brennstoffgas zu dem genannten Stapel, die eine Einrichtung zum katalytischen Cracken eines Kohlenwasserstoffes unter Bildung von Wasserstoff-Brennstoff einschließt,
 - c) einer Einrichtung, um die Einrichtung zum katalytischen Cracken rasch auf die Cracktemperatur zu bringen, die einschließt:
 1. eine Einrichtung zum Verbrennen von Kohlenwasserstoff und Luft unter Erzeugung eines Verbrennungsgasstromes,
 2. eine Einrichtung, um diesen Verbrennungsgasstrom in Wärmeaustauschbeziehung mit der Einrichtung zum katalytischen Cracken zu bringen, um diese indirekt aufzuheizen und
 3. eine Einrichtung, um den Verbrennungsgasstrom nachfolgend durch die Einrichtung zum katalytischen Cracken zu leiten, um diese direkt aufzuheizen.
3. Brennstoffzellen-Energiesystem nach Anspruch 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Kohlenwasserstoff von der Einrichtung zum Verbrennen abgeleitet wird, wenn die Einrichtung zum Cracken die Betriebstemperatur erreicht und eine Einrichtung zum Zuführen von Abgaswasserstoff von den Brennstoffzellen zu der Einrichtung zum Verbrennen.
4. Integrierte Vorrichtung mit einem Reaktor zum katalytischen Cracken von Kohlenwasserstoff, einem Verbrenner und einem Erhitzer mit

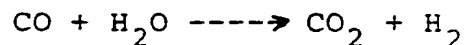
- a) einer Verbrennungskammer,
- b) einer Einrichtung, um eine Brennstoff/Luft-Mischung in die genannte Kammer zu leiten, um einen Verbrennungsgasstrom zu erzeugen,
- c) eine ringförmige Kammer zum katalytischen Cracken, die die genannte Verbrennungskammer umgibt,
- d) eine ringförmige Verbrennungsgasstrom-Kammer, die die Verbrennungskammer umgibt und in Verbindung damit steht,
- e) wobei die genannte Gaskammer die Crackkammer umgibt, um Wärme dorthin zu überführen und den Katalysator in der Crackkammer indirekt zu erhitzen und
- f) eine Einrichtung, um den Verbrennungsgasstrom durch die ringförmige Crackkammer zurückzuleiten, um den Katalysator direkt aufzuheizen.

Beschreibung

Rasch startendes Methanolreaktorsystem

Die Erfindung betrifft ein System und ein Verfahren zum raschen und wirksamen Umwandeln eines reformierbaren Brennstoffes in Wasserstoff zur Oxidation an einer Anode einer Brennstoffzelle, und sie betrifft mehr im besonderen das rasche Einleiten des Crackens eines reformierbaren Kohlenwasserstoffbrennstoffes.

Das Reformieren eines Kohlenwasserstoffbrennstoffes, wie Methanol, zum Erzeugen von Wasserstoff als Brennstoff für Brennstoffzellen ist in der Vergangenheit vorgeschlagen worden. Eine Form eines solchen Umwandlungssystems schließt sowohl einen katalytischen Reaktor zum Erzeugen von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd aus einem Kohlenwasserstoff, wie Methanolbrennstoff und einen Umwandlungsreaktor ein, in der das Kohlenmonoxyd einer "Wasserumwandlungs"-Reaktion unterliegt:



bei der das Kohlenmonoxyd, das schädlich und gesundheitsbedrohend ist und auch dazu neigt, den Katalysator in der Brennstoffzelle zu vergiften, in Kohlendioxyd und zusätzlichen Wasserstoff umgewandelt wird. In solchen Systemen muß der katalytische Crackreaktor bei einer ausreichend hohen Temperatur, üblicherweise etwa 300°C, gehalten werden, um die Methanol-Crackreaktion einzuleiten und aufrechtzuerhalten. In normalen Systemen, in denen Brennstoffzellen zur Erzeugung elektrischer Energie benutzt werden, ist normalerweise ein Intervall von 15 bis 20 Minuten erforderlich, um den Crackreaktor auf die erforderliche Temperatur zu bringen.

Seit kurzem wird jedoch der Verwendung von Brennstoffzellen und reformierbaren Brennstoffsystemen für die Erzeugung von Energie für Fahrzeuge viel Aufmerksamkeit gewidmet. Bei der Verwendung als Energiequelle für ein Fahrzeug befinden sich das Fahrzeug und die Brennstoff-Energiequelle in vielen Fällen in einem schlafenden, nicht-arbeitenden Zustand für längere Zeitdauern. So kann z. B. ein Automobil für längere Zeit, d. h. über Nacht, abgestellt sein. Nach einer solchen Periode der Stilllegung ist es erforderlich, den Betrieb ziemlich rasch zu initiieren, d. h. in einer Minute oder weniger. Es ist daher erforderlich, die Zeitdauer zum Starten des Methanolcrackreaktors auf weniger als 1 Minute zu reduzieren, da eine Aufwärmperiode von 15 oder 20 Minuten für die Energieversorgung eines Fahrzeuges völlig unannehmbar ist.

Die Einheit zum katalytischen Cracken von Methanol rasch in Betrieb zu setzen, ohne das katalytische Material zu überhitzen oder zu beschädigen, ist ein sehr schwieriges Problem, da das Bett aus dem Crackkatalysator rasch auf eine Cracktemperatur von etwa 300 bis 430°C gebracht werden muß, ohne dabei den Katalysator zu überhitzen.

Die Anmelderin hat festgestellt, daß dies während des Ingangsetzens möglich ist, indem man Methanol und Luft im Brenner verbrennt und die heißen Verbrennungsgase durch eine Kammer leitet, die den Katalysator umgibt, um so indirekt Wärme zu dem Katalysatorbett zu übertragen. Das Verbrennungsgas wird dann durch das katalytische Bett zurückgeführt, um die Katalysatorteilchen direkt zu erhitzen und etwas von dem Rest-Methanol zu cracken. Die Maximaltemperatur des Verbrennungsgases wird durch die Injektion von Wasser kontrolliert, um die Gastemperatur erforderlichenfalls abzuschrecken und sie bei etwa 430°C zu halten. Erreicht das System die Betriebstemperatur von etwa 480°C, dann benutzt man Methanol nicht länger als Brennstoff für den Brenner, sondern ersetzt ihn durch den überschüssigen Wasserstoff aus der Brennstoffzelle und leitet das Methanol nun direkt in den katalytischen Crackreaktor.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine rasche Umwandlung eines reformierbaren Brennstoffes in Wasserstoff aus einem kalten oder nicht im Betrieb befindlichen Zustand zu gewährleisten. Insbesondere sollte ein rasches Ingangsetzen eines katalytischen Crackreaktors zum Umwandeln von Methanol in Wasserstoff für eine Energieanlage für ein Fahrzeug geschaffen werden. Dabei sollte der Crackreaktor die Betriebsbedingungen auch nach einer längeren Periode des Abstellens rasch erreichen.

Diese Aufgabe wird durch eine Anordnung gelöst, in der der katalytische Crackreaktor für den organischen reformierbaren Brennstoff, wie Methanol, während des Ingangsetzens sowohl indirekt als auch direkt erhitzt wird, um ein rasch startendes System zu ergeben, das weniger als 1 Minute zum Ingangsetzen der Crackreaktion benötigt. Zu diesem Zweck wird während des Ingangsetzens der reformierbare organische Brennstoff, wie Methanol, zuerst mit Luft in einem Brenner verbrannt, und die Verbrennungsgase werden durch eine Verbrennungsgaskammer geschickt, die sich in Wärmeaustauschbeziehung mit dem katalytischen Crackreaktor befindet, um Wärme zu übertragen und die Temperatur des Katalysators zu erhöhen. Der Verbrennungsgasstrom wird dann durch das katalytische Bett umgelenkt, um die katalytischen Teilchen direkt zu erhitzen und sie rasch auf die erforderliche Temperatur zu bringen. Die Maximaltemperatur des Gasstromes wird durch Wasserinjektion oder Wasserabschreckung kontrolliert, um ein Beschädigen des Katalysators durch Überhitzen zu vermeiden. Nachdem das System die Betriebstemperatur erreicht hat, wird das Methanol von der Verbrennungskammer abgelenkt, und es wird einfach direkt durch die Crackkammer geleitet, während überschüssiger Wasserstoff von der Brennstoffzelle als Brennstoff in den Brenner geleitet wird, um einen Verbrennungsgasstrom in Wärmeaustauschbeziehung mit dem Katalysatorbett aufrechtzuerhalten, damit dieses auf der erforderlichen Temperatur bleibt.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Im einzelnen zeigen:

Figur 1 ein schematisches Blockdiagramm des Brennstoffzellensystems, das die Anordnung zum Cracken von Methanol einschließt,

Figur 2 eine schematische Darstellung des rasch startenden Reaktors zum katalytischen Cracken von Methanol, und

Figur 3 eine Teilschnittansicht der integralen Vorrichtung, die den katalytischen Methanolreaktor, den Brenner und den Luftvorerhitzer einschließt.

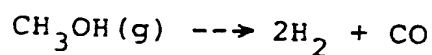
Figur 1 zeigt ein Blockdiagramm und ein Fließbild für eine Methanol/Luft-Brennstoffzellenbaueinheit, die eine rasch startende Einrichtung für den Reaktor zum katalytischen Cracken von Methanol einschließt. Das Methanol/Luft-Brennstoffzellensystem der Figur 1 umfaßt im wesentlichen vier Komponenten: Einen katalytischen Crackreaktor 1 zum Umwandeln eines reformierbaren organischen Brennstoffes, wie Methanol, zur Erzeugung von Wasserstoff als Brennstoff für einen Brennstoffzellenstapel 2, eine CO-Umlagerungsreaktorbaueinheit 3, in der Wasserstoff und Kohlenmonoxyd vom Methanol-Crackreaktor einer Wasser-Umlagerungsreaktion unterworfen werden, um das Kohlenmonoxyd unter Bildung zusätzlichen Wasserstoffes in Kohlendioxyd umzuwandeln. Das vom CO-Umlagerungsreaktor 3 abgegebene Gas wird dann als Brennstoffgas dem Brennstoffzellenstapel 2 zugeführt. Abfallwärme der Brennstoffzelle und des Umlagerungsreaktors wird in Dampf umgewandelt, der in einem Methanolverdampfer und in einer Leistungsgenerator-Baueinheit 4 benutzt wird, um nutzbare Arbeit in einem mechanischen Kompressor/Ausdehner zu leisten, der auf der Grundlage der Reaktionsluft der Brennstoffzelle arbeitet. Indem man auf diese Weise die Abfallwärme des Brennstoffzellenstapels durch Sieden von Wasser innerhalb der Zellenkühlkammer nutzt und indem man den Dampf zum Verdampfen von Methanol und den Dampf der exothermen Reaktion des Umla-

gerungsreaktors dazu benutzt, nutzbare Arbeit in der mechanischen Kompressor/Ausdehner-Baueinheit zu leisten, wird die Wirksamkeit der Gesamtleistungsquelle beträchtlich erhöht.

Zuerst wird der Reaktor zum katalytischen Cracken von Methanol mit raschem Start näher beschrieben:

Ein reformierbarer Kohlenwasserstoff-Brennstoff, wie flüssiges Methanol, wird über eine Einlaßleitung 10 zu einem Startventil 11 geleitet, das während des normalen Betriebes das flüssige Methanol zu einem Methanol-Verdampfer 12 passieren läßt. Während des Startens lenkt das Ventil 11 das Methanol durch das Brennstoff-Steuerventil 13 zu einem Vorerhitzer 14 und einem Brenner 15 zum Methanol-Crackreaktor. Das flüssige Methanol wird mit der aus der Leitung 16 kommenden Verbrennungsluft kombiniert und in den Vorerhitzer 14 eingeführt. Die Methanol/Luft-Mischung wird bei einem stöchiometrischen oder vorzugsweise bei einem weniger als stöchiometrischen Verhältnis gehalten, um zu verhindern, daß während des Startens überschüssiger Sauerstoff durch den katalytischen Crackreaktor gelangt, da der Sauerstoff die katalytischen Pellets beschädigt. Indem man ein weniger als stöchiometrisches Verhältnis von Sauerstoff zu Methanol aufrechterhält, kann das überschüssige nicht verbrannte Methanol beim Hindurchführen durch das Katalysatorbett auch dazu benutzt werden, den Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu erzeugen, das während des Startens zum CO-Umlagerungsreaktor geleitet wird. Die Methanol/Luft-Mischung wird durch den Brenner geleitet, wo sie verbrannt wird, um heiße Verbrennungsgase zu erzeugen, die das Crackkatalysatorbett bis zu einer Temperatur aufheizen, bei der die Crackreaktion beginnt (etwa 300°C), indem man die Verbrennungsgase durch eine Heizkammer im Innern des Methanol-Crackreaktors 17 leitet. Während des Startens wird das heiße Verbrennungsgas mittels des Crack-Steuerventils 18 durch das Crackkatalysatorbett selbst rezirkuliert. Das Verbrennungsgas erhitzt somit den katalytischen Crackreaktor sowohl direkt als auch indirekt.

Das in dem katalytischen Crackreaktor 17 mittels der Umsetzung



gebildete Kohlenmonoxid und Wasserstoff wird dann durch eine Heizkammer 19 geleitet. Das erhitzte Reformat wird durch einen Anoden-Auslaßtrockner 20 geführt, der eine Zwei-Kammervorrichtung umfaßt, die durch eine Wasserdampf transportierende Membran getrennt sind. Das erhitzte Reformat wird in eine Kammer eingeführt und angefeuchtetes Wasserstoff-Abgas von den Anodenkammern des Brennstoffzellenstapels wird durch die andere Kammer des Trockners 20 geleitet. Wasserdampf aus dem Anoden-Abgas wird durch die Membran zum auf höhere Temperatur befindlichen Reformatstrom transportiert und dadurch der Wasserstoff getrocknet und das Reformat teilweise angefeuchtet. Der getrocknete Wasserstoff gelangt aus der Kammer des Trockners 20 zum Vorerhitzer-Ventil 13, das so geschaltet ist, daß es den überschüssigen Wasserstoff von der Brennstoffzelle zum Vorerhitzer und Brenner leitet, nachdem der Reaktor zum katalytischen Cracken von Methanol die Betriebstemperatur erreicht hat.

Der partiell angefeuchtete Reformatgasstrom vom Trockner 20 gelangt dann in eine Kammer eines Anfeuchters 21, die von gleicher Konstruktion ist wie der Trockner 20, d. h. sie besteht aus zwei Kammern, die durch eine Membran voneinander getrennt sind, die Wasser von einem Strom zum anderen transportieren kann. Das partiell angefeuchtete Reformat in einer Kammer absorbiert Wasser, das aus der anderen Kammer durch die Membran transportiert wird, wobei dieser anderen Kammer der Strom von der Brennstoffzellen-Kühlkammer und der Methanol-Verdampferkammer 12 zugeführt wird. Das angefeuchtete Reformat wird in einen Vorerhitzer 23 für den CO-Umlagerungsreaktor eingeführt und es gelangt danach in den CO-Umlagerungsreaktor 24, wo Kohlenmonoxid und Wasser einer exothermen "Wasserumlagerung" unterliegen, bei der Kohlenmonoxid in Kohlendioxid umgewandelt wird und zusätzlicher Wasserstoff entsteht. Umlagerungsreaktoren dieser Art sind bekannt und werden daher hier nicht im einzelnen beschrieben.

Die Temperatur des den Umlagerungsreaktor verlassenden Wasserstoffes und Kohlendioxids ist wegen der exothermen Natur der "Wasserumlagerungs"-Reaktion mit etwa 200°C ziemlich hoch. Die

Gase werden durch eine Heizkammer zurück in den Umlagerungsvor-
erhitzer 23 geleitet, um das zugeführte angefeuchtete Reformat
zu erhitzen. Wasserstoff und Kohlendioxid passieren den Anoden-
anfeuchter 25 in der oben beschriebenen Art, in dem Wasserstoff-
Brenngas angefeuchtet wird, und zwar mittels des Dampfes vom
Verdampfer 12, der durch eine der Kammern, die durch die Membran
voneinander getrennt sind und den Anfeuchter geleitet wird. Das
aus dem Anoden-Brennstoffgasanfeuchter abgegebene Gas wird dann
durch einen Gaskonditionierer in die Anodenkammern des Brenn-
stoffzellenstapels 2 geleitet.

Der Brennstoff tritt in die Brennstoffzellen-Anodenkammer ein,
die von der Kathodenkammer durch eine ionentransportierende
Membran getrennt ist, auf deren gegenüberliegenden Oberflächen
Elektroden zur Erzeugung elektrischer Leistung liegen.

Brennstoffzellen vom Membrantyp sind bekannt und es wird Bezug
genommen auf die US-PS 32 97 484, 33 92 058 und 34 32 355, die
alle solche Membran-Brennstoffzellen beschreiben.

In dem Maße, in dem Wasserstoff in der Anodenkammer verbraucht
wird, kondensiert Wasserdampf aus dem Gasstrom auf der aus Mem-
bran und Elektrode bestehenden Baueinheit und wird mittels
Protonen von der Brennstoffseite zur Luftseite überführt, wo
es als flüssiges Wasser in Erscheinung tritt. Nach dem Verlas-
sen der Anodenkammern der Brennstoffzellen gelangt der Brenn-
stoffabgasstrom durch den Anodenabgastrockner 20 zum Ventil 13.
Während des normalen Betriebes wird der Abgaswasserstoff mit
einer stöchiometrischen (oder etwas weniger) Menge Luft ge-
mischt, im Vorerhitzer 14 erhitzt und unter Bildung der heißen
Verbrennungsgase verbrannt, die die Crackreaktion unterstützen.
Danach verläßt das Verbrennungsgas im normalen Betrieb die
Crackkammer durch das Ventil 18 und wird abgelassen.

Als nächstes wird der Reaktionsluft-Prozessor beschrieben:
Reaktionsluft wird durch eine Einlaßleitung 26 zum Kompressor-
teil eines Kompressor/Ausdehners 27 geführt, der Teil eines

Kompressors 28 mit freiem Kolben ist, dem über die Leitung 29 Dampf vom Verdampfer/und Überschußdampf vom CO-Umlagerungsreaktor 24 zugeführt wird.

In diesem Kompressorteil wird die Reaktionsluft für die Kathodenkammern der Brennstoffzellen komprimiert. Ein Teil der Kompressionswärme wird durch Wärmeaustausch mit der Auslaßluft der Kathoden der Brennstoffzellen in einem Reaktionskühler 30 aus der Reaktionsluft entfernt. Dann wird die Reaktionsluft angefeuchtet durch Absorbieren von Wasser aus der Auslaßluft mittels Wassertransportmembranen in dem Wasseraustauscher 31, der ebenfalls eine Doppelkammeranordnung mit einer wassertransportierenden Membran ist, die die Anordnung in die Kammern trennt, wobei die feuchte Abgasluft durch eine Kammer strömt und die erhitzte komprimierte Reaktionsluft durch die andere Kammer strömt. Wasserdampf wird von der Abgasluft über die Membran zur Reaktionsluft transportiert und feuchtet die letztere an, die dann durch die Leitung 32 zu den Kathoden des Brennstoffzellenstapels gelangt.

Es ist nicht erforderlich, die zugeführte Luft vollkommen zu sättigen, da das kondensierte Wasser der Brennstoffseite, das durch die Zellmembranen transportiert wird und das Reaktionswasser, das an der Kathode der Brennstoffzelle entsteht, ausreichend Wasser ergibt, um den Luftstrom zu sättigen und ein Austrocknen der Membran zu verhindern. Die Luft reagiert in den Luftkammern, sättigt sich an Wasserdampf und kann sogar flüssiges Wasser mitreißen. Die Abgasluft wird dann durch die Leitung 33 zu einem Separator 34 zum Abscheiden des flüssigen Wassers aus der Abgasluft geleitet. Die Abgasluft vervollständigt dann den Pfad zum Wasseraustauscher 31 und Kühler 30 sowie zum Ausdehner 35 der Kompressor/Ausdehner-Kombination 27.

Das Kühlsystem und die Abfallwärmeumwandlung für die Brennstoffzellenstapel arbeitet folgendermaßen:

Flüssiges Wasser tritt in die Zellen ein und gelangt durch den bipolaren Stromkollektor zwischen benachbarten Zellen des Zellstapels. Kühlwasser tritt mit einer relativ hohen Temperatur

ein, obwohl es sich unterhalb der Siedetemperatur befindet. Beim Hindurchführen durch die Kühldurchgänge in den bipolaren Stromkollektoren zwischen den Zellen erhitzt die gebildete Wärme der Brennstoffzellen das Kühlwasser zu Dampf. Der aus den Brennstoffzellen austretende Dampf wird dann durch die Leitung 36 zum Methanolverdampfer 12 geleitet, wo er während des Normalbetriebes die Wärme zum Verdampfen des Methanols liefert. Ein Teil des Dampfes verläßt den Verdampfer durch die Leitung 37 und gelangt in die Anfeuchter 25 und 21 der Brennstoffgaskondensierung und des CO-Umwandlungsreaktorabschnittes. Der übrige Dampf, der durch die exotherme Umsetzung im CO-Umwandlungsreaktor 24 erzeugt wird, wird dem Kompressor mit freiem Kolben und dem Kompressor/Ausdehner in Abschnitt 4 zugeführt, um die Reaktionsluft zu komprimieren.

Figur 2 veranschaulicht schematisch die Art und Weise, wie ein rasches Anfahren des Reaktors zum katalytischen Cracken von Methanol erfolgt, indem man anfänglich Methanol und Luft verbrennt, um ein sowohl indirektes als auch direktes Erhitzen des Katalysators im Crackbett zu erzielen. Der rasch startende Methanolreaktor umfaßt ein Zweikammergehäuse 40, das die Heizgaskammer 41 und eine katalytische Crackkammer 42 umfaßt, die durch eine Wärme übertragende Wand 43 getrennt sind. Die erhitzten Verbrennungsgase des Brenners 44 passieren die Heizgaskammer 41. In den Brenner 44 wurde eine Mischung aus flüssigem Methanol und einer stöchiometrischen oder geringeren Menge Luft durch die Leitung 45 und das Brennstoffventil 46 zugeführt. Die Eingabe zum Brennstoffventil 46 erfolgt durch eine Leitung 47, durch die Abgaswasserstoff aus der Brennstoffzelle-Anodenkammer zugeführt wird und durch eine Leitung 48, die mit dem Startventil 49 verbunden ist. Der Einlaß zum Ventil 49 ist mit einer Quelle flüssigen Methanols verbunden, und während des Anfahrens wird das Ventil 49 so gestellt, daß Methanol durch die Leitung 48 und das Ventil 46 zum Brenner gelangt, um heißes Verbrennungsgas aus Luft und verbranntem Methanol zu erzeugen. Dieses heiße Verbrennungsgas passiert die Kammer 41 und überträgt einen Teil seiner Hitze durch die Wand 43, um die katalytischen Teilchen in der Crackkammer 42

vorzuerhitzen. Das Verbrennungsgas verläßt die Kammer 41 durch die Leitung 50 und gelangt zu einem Heißgasventil 51, das während des Startens die heiße Luft über die Leitung 52 zum Einlaß in die Crackkammer 42 zurückführt. Die Verbrennungsgase werden über die katalytischen Pellets geleitet und erhitzen diese direkt und beschleunigen so das Erhitzen der Pellets auf die Cracktemperatur. Da die Mischung aus Methanol und Luft einen Unterschub an Luft aufweist, d. h. etwas weniger als die stöchiometrisch erforderliche Menge, wird ein Teil des nicht-verbrannten Methanols im Crackbett gecrackt und es entsteht CO und H_2 , die die Kammer verlassen und in den Umwandlungsreaktor eingeführt werden, indem Kohlenmonoxid in Kohlendioxid umgewandelt wird und zusätzlicher Wasserstoff entsteht.

Die Rückführungsleitung 52, durch die das Verbrennungsgas in das Katalysatorbett zurückgeführt wird, ist mit einer Wasser-Einlaßleitung 53 verbunden, die durch das Ventil 54 gesteuert wird, um geregelt Wasser in dem Verbrennungsgasstrom einzuleiten, um ein Überhitzen und Beschädigen der katalytischen Pellets zu verhindern, indem man die Temperatur des Verbrennungsgasstromes auf eine vorbestimmte Maximaltemperatur begrenzt, die üblicherweise bei etwa $430^{\circ}C$ liegt. Die Temperatur des Gasstromes wird durch ein Temperaturanzeigeelement, wie ein nicht-dargestelltes Thermoelement, gemessen, das in der Kammer angeordnet ist. Erreicht das Gas die vorbestimmte Maximaltemperatur, dann wird das Ventil 54 betätigt, um Wasser in den heißen Verbrennungsgasstrom zu injizieren und das Steigen der Temperatur über etwa $430^{\circ}C$ hinaus zu verhindern.

Erreicht der Methanol-Crackreaktor die Betriebstemperatur, die vorzugsweise bei etwa $510^{\circ}C$ liegt, dann wird das Ventil 51 so eingestellt, daß es die Rückführung des Verbrennungsgases durch das Crackbett unterbricht und die heißen Verbrennungsgase aus dem System austreten können. Gleichzeitig wird das Wasserventil 54 geschlossen, um eine weitere Wasserinjektion zu verhindern. Das Ventil 46 wird so eingestellt, daß es die Methanolströmung zum Brenner unterbricht und stattdessen den überschüssigen Wasserstoff aus dem Brennstoffzellenabgas dem

Brenner als Brennstoff zuleitet. Das Startventil 49 wird so eingestellt, daß gasförmiges Methanol vom Methanolverdampfer direkt dem Katalysatorbett zugeführt wird und das System setzt den normalen Betrieb fort, um verdampftes Methanol zur Erzeugung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu cracken.

Figur 3 veranschaulicht eine Ausführungsform einer integrierten Anordnung aus Methanolreaktor, Brenner und Luftvorerhitzer, die die Elemente 14, 15 und 17 der Figur 1 in einer einzigen Struktur kombiniert. Diese integrierte Baueinheit schließt eine zentrale Verbrennungskammer 55 ein, die mit dem Luft/Brennstoff-Durchgang 56 in Verbindung steht. Eine Zündkerze 57 erstreckt sich durch die Seitenwand in die Verbrennungskammer 55. Eine Luft/Brennstoff-Mischung strömt vom Einlaß 58 zu einem ringförmigen Brennstoff-Vorerhitzerdurchgang 59. Dieser Durchgang 59 befindet sich in wärmeaustauschender Beziehung mit einer ringförmigen Verbrennungsgaskammer 60, die in Verbindung mit der Verbrennungskammer 55 steht. Die Verbrennungsgase strömen durch die ringförmige Verbrennungsgaskammer 60, die ein ringförmiges, aus zwei Kammern bestehendes Katalysatorcrackbett 61 umgibt und sich in wärmeaustauschender Beziehung damit befindet. Die Crackkammer 61 enthält katalytische Pellets, die vorzugsweise aus einem Aluminiumoxidsubstrat bestehen, auf dem Zink und Kupfer abgeschieden ist. Die heißen Verbrennungsgase aus der Verbrennungskammer 55 übertragen Wärme durch die Wände der ringförmigen Katalysatorkammer 61, um die katalytischen Pellets in der Kammer indirekt aufzuheizen. Das Verbrennungsgas strömt weiter durch die Kammer 60 und in eine Auslaßleitung 62. Beim Hindurchströmen durch die Verbrennungsgaskammer kommt das Verbrennungsgas auch in wärmeaustauschende Beziehung mit dem ringförmigen Luft/Brennstoff-Vorerhitzerdurchgang 59 und erhitzt die Luft/Brennstoff-Mischung vor dem Verbrennen in der Kammer 55. Das Vorerhitzen der Mischung aus Luft und Brennstoff, sei letzterer flüssiges Methanol oder schließlich der überschüssige Wasserstoff aus den Brennstoffzellen, unterstützt die Verbrennung der Mischung, die üblicherweise bei einem stöchiometrischen oder hinsichtlich Sauerstoff unter-stöchiometrischem Verhältnis gehalten wird, um das Leiten von Sauerstoff über die Crack-

katalysator-Pellets zu vermeiden. Das Vorerhitzen der Mischung gestattet ein leichtes Verbrennen der Mischung in der Verbrennungskammer.

Während des Anfahrens wird das Verbrennungsgas, das einen Überschuß an Methanol enthält, durch ein nicht-dargestelltes geeignetes Ventil in der Auslaßleitung 62 und zurück durch die Einlaßleitung 63 in das ringförmige Crackkatalysatorbett geleitet. Das heiße Verbrennungsgas gelangt dabei in den Durchgang 64 und direkt durch das Katalysatorbett 61. Dabei heizt das heiße Verbrennungsgas die Katalysatorteilchen direkt auf und bringt sie auf eine Temperatur, bei der das Cracken stattfindet. Es ist aus der Struktur der Figur 3 ersichtlich, in der ein ringförmiges Crackkatalysatorbett mit zwei Kammern oder Durchgängen von einer ringförmigen Baugruppe für das Verbrennungsgas umgeben ist, die ihrerseits in Berührung steht mit einem ringförmigen Luft/Brennstoff-Vorerhitzer, daß sie die Wärmeübertragung/^{zum} Crackbett maximalisiert und daß die Luft/Brennstoff-Mischung zu einem raschen Aufheizen des katalytischen Crackreaktors führt und den Betrieb des Systems innerhalb sehr kurzer Zeit, d. h. einer Minute oder weniger gestattet, nachdem es im unbetrie-benen Zustand war. Nachdem das System die Betriebstemperatur erreicht hat, ändern die nicht-dargestellten Steuerventile die Brennstoffzufuhr zum Vorerhitzer von flüssigem Methanol zu Überschußwasserstoff aus den Brennstoffzellen-Anodenkammern und lenken das flüssige Methanol direkt in die katalytische Crackreaktorkammer 61. In ähnlicher Weise wird das Verbrennungsgasventil betätigt, um die Rezirkulation der Verbrennungsgase durch die Crackkatalysatorkammer zu verhindern und das Verbrennungsgas wird aus dem System abgelassen.

Die Anfeuchter oder Wasserdampf-Übertragungsgeräte sind Doppelkammergeräte, bei denen die Kammern durch polymere Membranen getrennt sind, die Wasser- oder Flüssigkeitsdampf von einer zu anderen Kammer übertragen können und dadurch das Anfeuchten eines Gasstromes durch einen anderen gestatten, obwohl die Gesamtdrucke der Ströme unterschiedlich sein können. Die Verwendung von Wasser- und Dampftransportmembranen zwischen den

Kammern, um den Wasseraustausch zu erleichtern, ist sehr effektiv, da es die übliche Art des Kühlens eines Stromes, des Kondensierens des Wassers, des Abtrennens des flüssigen Wassers, des Hinzugebens zu dem anderen Strom mit nachfolgendem Erhitzen zum Verdampfen des Wassers vermeidet.

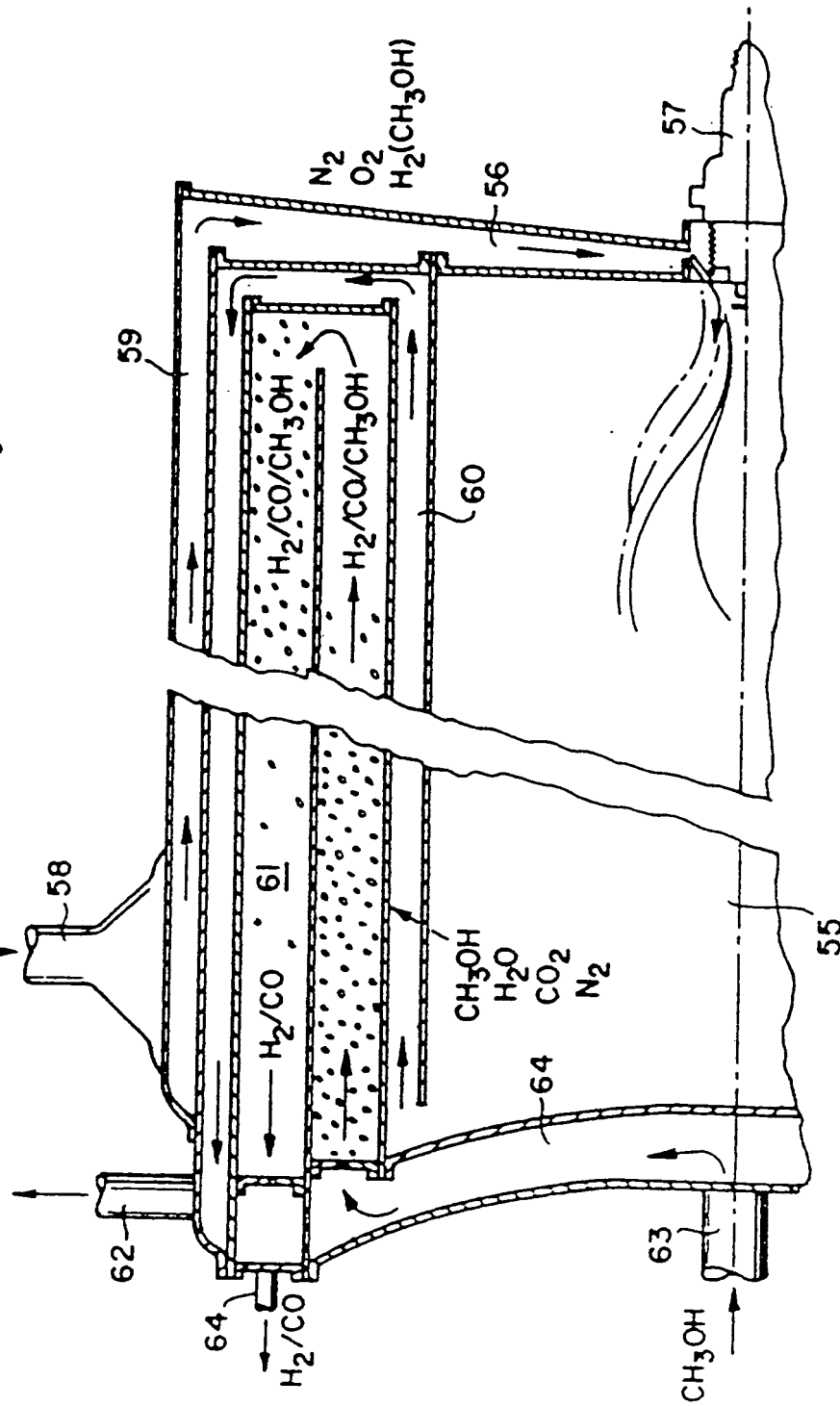
Die genaue Konstruktion und das Betriebsverfahren eines solchen Wasserdampfaustausch- und Anfeuchtungsgerätes ist spezifisch in einer am 13. 12. 1983 eingereichten deutschen Patentanmeldung mit dem Titel "Wasserdampf-Austauschsystem" beschrieben und beansprucht, für die die Priorität der US-Patentanmeldung Serial Nr. 453.248 vom 27. Dezember 1982 in Anspruch genommen ist. Auf diese Anmeldung wird daher ausdrücklich Bezug genommen.

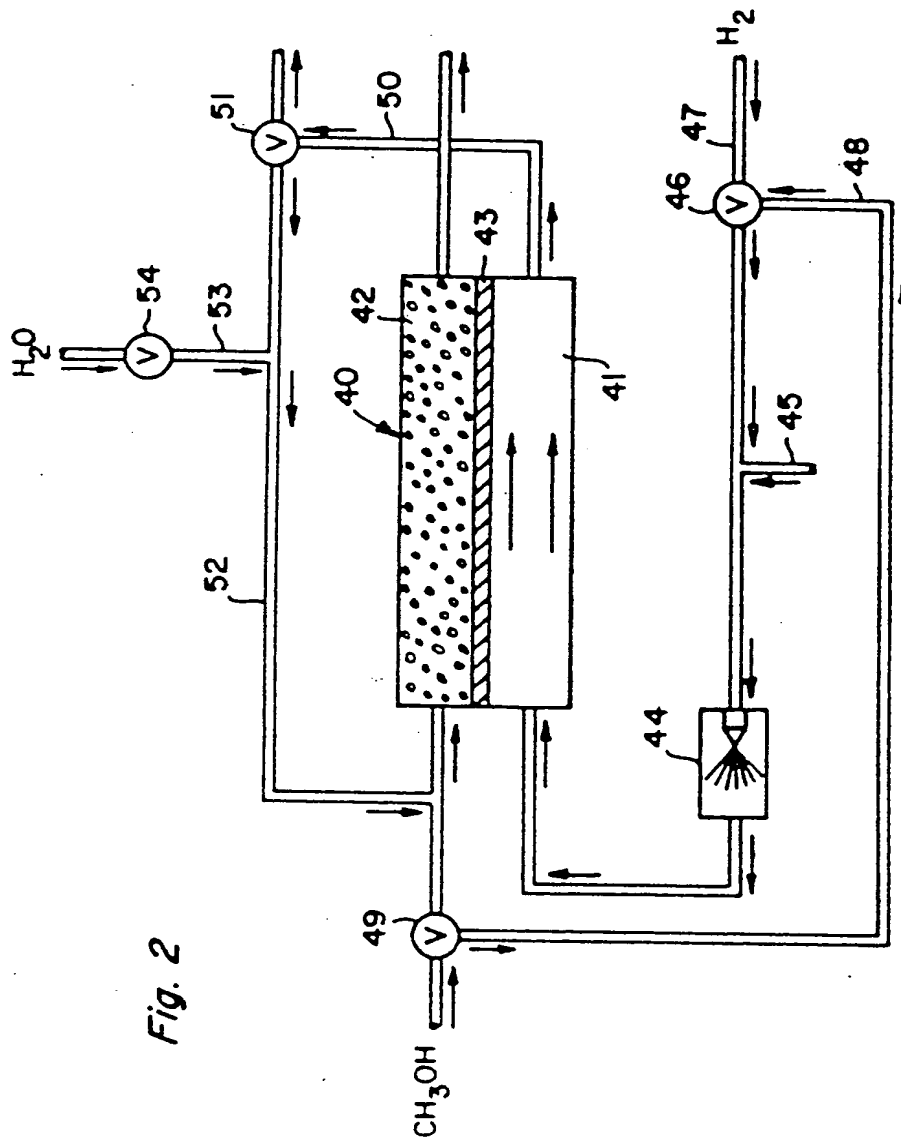
Die vorliegende Erfindung schafft, wie die obige Beschreibung zeigt, eine rasch startende Anordnung für einen organischen Brennstoff crackenden Reaktor, die sie in hohem Grade wirksam in einer Brennstoffzellen-Energiequelle für ein Fahrzeug macht.

Obwohl die vorliegende Erfindung in Verbindung mit gewissen bevorzugten Ausführungsformen sowie gewissen bevorzugten Verfahren beschrieben worden ist, ist sie doch auf keinen Fall auf diese Ausführungsformen und die Verfahrensschrittfolgen beschränkt, da auch andere Modifikationen der Vorrichtungen und Verfahrensschritte in den Rahmen der vorliegenden Erfindung fallen können.

Beim Anfahren: Brennstoff CH_3OH
 Beim Normalbetrieb: H_2 -Abgas aus
 den Brennstoffzellen

Fig. 3





19.

Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

33 45 958
H 01 M 8/06
20. Dezember 1983
28. Juni 1984

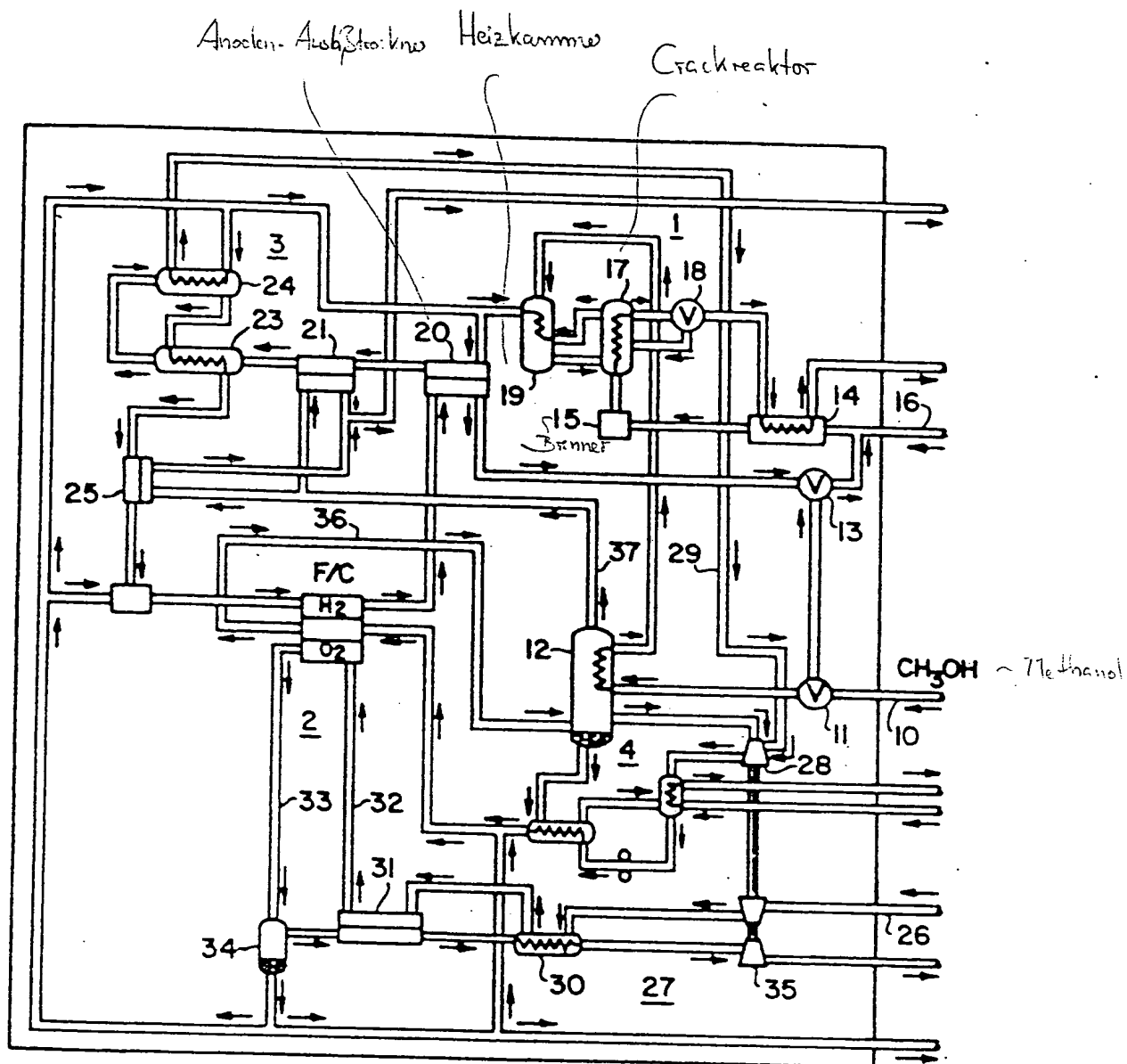


Fig. 1